THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marguerite BARRÈS

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ISOPOLYCONDENSATION DES BORATES ALCALINS PAR ÉLECTROMÉTRIE ET PARTAGES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juin 1967 devant la Commission d'examen.

MM. G. CARPENI *Président.*
Y. DOUCET
Mlle L. LAGARDE } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545823_0028

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marguerite BARRÈS

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ISOPOLYCONDENSATION DES BORATES ALCALINS PAR ÉLECTROMÉTRIE ET PARTAGES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juin 1967 devant la Commission d'examen.

MM. G. CARPENI *Président.*
Y. DOUCET
Mlle L. LAGARDE } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Doyens honoraires : MM. MARCHAND, CORROY, CHOUX.

Professeurs honoraires :

MM. J. MARCHAND	H. CABANNES
C. PETIT	P. CHOUX
H. THIRY	G. LIANDRAT
J. BOSLER	R. CERIGHELLI
A. TIAN	C. CORROY
L. MARGAILLAN	L. ROYER
P. BENOIT	P. VINCENSINI.

Doyen : M. P. ROUARD.

Assesseurs : MM. A. GUILLEMONAT, J. M. PERES.

Secrétaire principal honoraire : M. M. LANFRANCHI.

Conseiller, chef des services administratifs : M. C. MOYNAULT.

Professeurs :

MM.	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides.
	P. ROUARD	Physique générale.
	H. PRAT	Botanique.
	P. DESMUELLE	Chimie biologique.
	M. ABELOOS	Biologie générale.
	R. MERIGOUX	Physique industrielle.
	C. FEHRENBACH	Astronomie.
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie.
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle.
	J. M. PERES	Océanographie biologique.
	G. CARPENI	Chimie.
	C. JAUSSERAN	Physique expérimentale.
	R. MOLINIER	Biologie végétale.
	Y. DOUCET	Physique.
	J. M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique.
	P. COTTON	Électronique.
	J. METZGER	Chimie.
	J. TIMON-DAVID	Zoologie.
	L. FOURES	Mathématiques.
	D. MALÉ	Physique.
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées.
	M. NAUDET	Chimie des corps gras.
	J. PAILLARD	Psycho-physiologie.
	L. SAVIDAN	Chimie systématique.

UNIV. LEIDEN BIBL.

MM.	D. KASTLER	Physique théorique.
	P. BOUSQUET	Physique.
	P. PESTEIL	Physique.
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée.
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée.
	A. VISCONTI	Physique théorique.
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales.
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale.
	M. PERROT	Physique.
	P. QUEZEL	Botanique.
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon).
	A. JULG	Chimie théorique.
Mme	S. TAXY	Géologie historique.
MM.	R. MONIER	Chimie biologique.
	Y. TESSIER	Géologie générale.
Mme	M. L. FURNESTIN	Biologie animale.
MM.	M. BERTRAND	Chimie.
	J. TROMPETTE	Physique.
	A. ARAGNOL	Mathématiques.
	M. LAFFITTE	Chimie.
	H. FRAISSÉ	Mathématiques.
Mme	C. BLANCHARD	Mathématiques.
MM.	M. NEGRE	Biologie végétale.
	A. PENELOUX	Chimie.
	R. BUVAT	Cytologie et biologie végétale.
	R. COULON	Physique.
	E. MOREL	Analyse numérique.
	R. KERN	Minéralogie.
	L. SIDERIADES	Physique.
	J. M. SURZUR	Chimie organique.
	J. SENEZ	Microbiologie.

Professeurs sans chaire :

Mlle	C. CLARION	Mécanique des fluides.
MM.	E. AMAR	Zoologie.
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale.
	L. DEVEZE	Biologie marine.
	N. CHANTREL	Physique de l'espace.
	J. MANDELBROJT	Physique nucléaire.
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique.
	J. BLANC	Géologie marine.
Mlle	R. CHANDEBOIS	Biologie animale.
MM.	A. BOURDILLON	Biologie animale.
	R. PHILIP	Physique.
	M. BIZOUARD	Physique.
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées.
	J. RICARD	Botanique.
	J. P. DAVID	Physique.
	H. BODOT	Chimie.
	J. C. TRAYNARD	Chimie industrielle.
	G. DUCET	Agronomie tropicale.
Mme	F. PECAUT	Mathématiques (Avignon).
MM.	R. MOLINIER	Biologie végétale.
	J. HENNEQUIN	Électronique.
	L. CAPELLA	Minéralogie.
	J. C. MAIRE	Chimie.
	Y. POIRIER	Physique.
Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie.
M.	G. FEUGEAS	Chimie.

MM.	J. CABANÉ	Chimie.
	G. RASIGNI	Physique.
	G. LAPLUYE	Chimie (C. E. S. S., La Réunion).

Maîtres de conférences :

MM.	E. PATIN	Chimie.
	S. COMBET	Chimie.
Mlle	L. LAGARDE	Chimie minérale.
M.	E. BACRY	Physique théorique.
Mme	L. CARBONNEL	Chimie.
MM.	R. GARRON	Physique expérimentale.
	J. BOULON	Astronomie.
Mlle	M. PICHENOT	Biologie végétale.
MM.	M. SIMON	Physiologie animale.
	M. CADILHAC	Physique.
	A. PONS	Biologie végétale.
	M. EGO	Mathématiques (C. E. S. S., La Réunion).
	G. MARCHIS MOUREN	Chimie biologique.
	P. BILLARD	Mathématiques.
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon).
	M. GILLET	Physique.
	B. WAEGELL	Chimie.
	M. LAZDUNSKI	Chimie biologique.
	J. P. ROGGERO	Chimie (C. S. U., Avignon).
	J. CRESP	Biologie animale.
	J. CARMONA	Mathématiques (Avignon).

Chargés de conférences :

M. MORIN — Mme SCKACRTER — Mlle GAVINI — M. JEAN — Mme COTTON — MM. BOURG — DUMAS — GARNIER — A. GILLET — PNIFFER — RICHARD — LE MASNE — RIVIÈRE — DIDIER — ROBILLARD — SARDA — VALLIER — NEMABROCHE — VOGEL — MAQUET — Mme CORNU — M. TURCO — Mlle BARDOU — MM. MARS — MARTINUSSI — TACHOIRE — TESTARD — VINCENT — LEGRAS — PUJOL — Mme ROUQUEROL — MM. OLSCHWANG — LOUPIAS — BIANCO — JESSEL — JULIER — BISMUTH — DURUF.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de M. le Professeur G. Carpeni.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. le Professeur Carpeni toute la gratitude que je dois à un Maître bienveillant et dévoué.

Je remercie chaleureusement Mlle Lagarde, Maître de Conférences, qui, après m'avoir accueillie dans son service d'enseignement, me fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie également M. le Professeur Doucet d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie enfin tous les membres du laboratoire qui m'ont apporté leur aide et tout particulièrement M. L. Moret, Maître-Assistant.

Revue de Chimie minérale,
t. 4, 1967, p. 803.

Contribution à l'étude de l'isopolycondensation des borates alcalins par électrométrie et partages (*)

par

Marguerite BARRÈS,

Faculté des Sciences de Marseille, Laboratoire de Chimie minérale (A)
(Professeur G. Carpeni).

INTRODUCTION

Pour l'étude de la formation des complexes en solution, les méthodes de partage sont, conjointement à l'électrométrie, de plus en plus utilisées. Si elles ont été bien exploitées à propos des chélates métalliques, en particulier par Dyrssen, Sillen, Rydberg et Irving, Rossotti, Williams [18], [32], [27], [28], peu de travaux concernent l'étude des isopolyanions en solution [38], bien que Souchay [37] et Lourijsen-Tesseydre [30] aient vu l'utilité de ces techniques et étudié le système borique en milieu NaCl 2 M.

La constitution des borates en solution a, en outre, donné lieu à de nombreux travaux. Nous rappellerons brièvement quelques résultats obtenus. Si aucune ambiguïté ne subsiste sur la constitution des solutions de borates neutres contenant uniquement l'ion borate $B(OH)_4^-$, il n'en est pas de même quant à la structure des solutions acides et des mélanges d'acide borique et de borates en cours de neutralisation. Tous les auteurs s'accordent sur le fait qu'il n'y a pas d'espèces condensées dans les solutions à des concentrations égales ou inférieures à 0,02 M [16]. Les condensations sont d'autant plus abondantes que les solutions sont plus concentrées. La proportion de ces particules passe par un maximum au cours de la neutralisation. Ceci se traduit par un réseau de courbes électrométriques de neutralisation à dilutions variables, concourantes en un point « iso-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Marseille, le 12 juin 1967, pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

Gauthier-Villars, Paris.

hydrique » [13], [26], [29], les courbes des solutions diluées étant confondues. Carpeni s'appuyant sur son Postulat du Point Isohydrique [10], [11] conclut que l'ion condensé prépondérant est un pentaborate dibasique.

Lourijsen-Tesseydre [30] confirme l'existence de condensations dans le milieu chlorure de sodium et détermine les ions $B_4O_7^{2-}$ et $B_5O_8^-$. Lefebvre [29] avec les données électrométriques et sa méthode de la surface potentiométrique, extension de la méthode de calcul de Bye [8], trouve que l'ion correspondant au borax peut exister sous deux formes $B_4O_7^{2-}$ et $B_2O_4H^-$. Il note la présence d'un ion plus acide, tétraborate acide $B_4O_7H^-$, ou pentaborate monobasique $B_5O_8^-$.

Par dilution de l'acide borique, Stetten [35] conclut à l'existence de complexes de condensation moyenne 3,2 et Haladjian [22] à un acide pentacondensé.

Élaborant des méthodes de calcul pour interpréter les données électrométriques, Sillen, Ingri et coll. [26] déduisent l'existence d'un triborate monobasique $B_3O_3(OH)_4^-$ et de l'un des deux ions dibasiques tétraborate $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ou triborate $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ ou bien, de ces trois ions simultanés. Ingri [24] choisit le tétraborate dibasique et, dans un troisième mémoire [25], détermine un autre ion, qui pourrait être un tétraborate ou un pentaborate monobasique. L'existence du pentaborate de sodium à l'état solide le fait plutôt opter pour ce dernier. Il ne trouve pas de différences notables dans la nature des équilibres en solutions, en faisant varier la nature de l'anion et la concentration du sel neutre maintenant la force ionique du milieu constante.

Ces résultats en milieu $NaClO_4$ 0,1 M pour des *p*H voisins de 6 sont confirmés par Anderson [1], mais Antikainen [3] et Edwards [19] font apparaître une différence dans la nature des ions suivant la concentration en sel neutre (trimère en milieu $NaClO_4$ 3 M et tétramère en milieu $NaClO_4$ 0,1 M).

Enfin, Sabbah [33] par cryométrie et électrométrie, détermine un triborate monobasique accompagnant les tétraborates mono et dibasiques.

La nature des ions condensés dans les solutions de borates en cours de neutralisation est donc encore assez controversée. Par ailleurs, les mesures électrométriques même avec les moyens modernes de calcul ne permettent pas toujours de choisir entre deux espèces voisines complémentaires.

Nous nous proposons d'étudier par électrométrie et mesures de partages les solutions aqueuses de borates sodiques et potassiques, la force ionique étant variable ou stabilisée par un électrolyte fort en maintenant la concentration cationique constante :

$(K^+) = 2$ M avec KCl ou $(Na^+) = 3$ M avec $NaClO_4$.

NOTATIONS

HB = acide borique monomère $B(OH)_3$
(les concentrations sont, sauf indications contraires, exprimées en mole.l^{-1}).

— Concentrations dans la phase aqueuse :

C = concentration analytique en acide borique total,
C_I = concentration analytique de la solution initiale, avant partage, en acide borique total,
C_{10} = (HB) de l'acide monomère,
C_n = (B_n) d'une espèce n condensée,
C_{nz} = (B_n^{z-}) d'un ion n condensé, de charge z,
C_A = des cations alcalins K^+ ou Na^+,
h = (H^+) des ions hydrogène,
oh = (OH^-) des ions hydroxydes.

— Concentrations dans la phase organique :

C_o = concentration analytique en acide borique total,
$(C_{10})_o$ = $(HB)_o$ de l'acide monomère,
$(C_n)_o$ = $(B_n)_o$ d'une espèce n condensée,
$[H^+]$ = activité des ions hydrogène,
ph = $-\log_{10} h$,
K_e = $h.oh$, produit ionique de l'eau,
F_{nz} = constante de l'équilibre :

$$nHB \rightleftarrows B_n^{z-} + zH^+ + aq. \qquad F_{nz} = C_{nz} h^z C_{10}^{-n}$$

avec n et z entiers tels que : $n > 1$, $z \geqslant 0$,
K_s = produit de solubilité d'un sel A_zB_n, $K_s = C_{nz}C_A^z$,
x = taux de neutralisation ; c'est le rapport de la concentration analytique en ion monoborate $B(OH)_4^-$ à la concentration en acide borique total $B(OH)_3$ contenus dans la solution,
$X = x + \dfrac{h - oh}{C}$ nombre d'équivalents combinés,
x_{cal} = taux de neutralisation calculé,
f. e. m. = force électromotrice,
E_H = f. e. m. mesurée avec une électrode à hydrogène (en millivolts),
E_V = f. e. m. mesurée avec une électrode de verre (en millivolts).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Techniques utilisées.

1. Partages

Une substance soluble dans deux solvants non miscibles se partage entre deux phases en équilibre. Le *Coefficient de partage*, rapport des concentrations de la substance dans chaque milieu : $p = C_o.C^{-1}$, ne dépend que de la température du système. Il est égal au rapport de la solubilité de la substance dans les solvants purs, à condition que la nature chimique de l'espèce en solution soit la même dans chacun d'eux.

Lorsque plusieurs espèces sont présentes simultanément dans l'une ou l'autre phase, elles ont chacune un coefficient de partage qui leur est propre. Si elles proviennent de l'association ou de la condensation d'une particule B et si l'analyse ne permet d'atteindre que la concentration globale de B, nous déterminerons expérimentalement :

$$r = [(C_1)_o + 2(C_2)_o + \ldots + n(C_n)_o].[(C_1) + 2(C_2) + \ldots + n(C_n)]^{-1} = C_o.C^{-1}.$$

C'est le *Rapport de distribution* de B entre les deux phases, les coefficients d'activité des différents ions dans chaque milieu étant constants. La valeur r dépend de la concentration des phases en équilibre.

Nous étudions la répartition de l'acide borique entre les solutions aqueuses d'acide borique plus ou moins neutralisé et l'octanol-1, préalablement saturé d'eau.

Ce solvant a été choisi à cause de sa faible solubilité réciproque avec l'eau (*). D'autre part, l'acide borique est relativement soluble dans l'octanol-1 (0,156 M à 25° C).

2. Électrométrie

Nous mesurons la force électromotrice d'une pile schématisée de la façon suivante :

Électrode de verre	Solution de borate à 25° C ou 35° C	Siphon saturé en sel neutre KCl ou NaCl	Électrode au calomel à 25° C
E_v		E_j	E_c

(*) A 25° C, la solubilité de l'octanol-1 dans l'eau est de 0,054 % en poids, et l'eau est pratiquement insoluble dans l'octanol [39].

Nous utilisons des électrodes de verre Radiometer « type basique » et, à 35° C, des électrodes spéciales « haute température ». L'électrode au calomel préparée au laboratoire est du type :

$$KCl \text{ saturé à } 25° C/Hg_2Cl_2 \text{ saturé à } 25° C/Hg.$$

Lorsque nous effectuons les mesures à 35° C, le calomel est maintenu dans un thermostat à 25° C, le gradient de température a lieu dans le siphon d'agar-agar saturé, milieu riche en ions de mobilité comparable [14].

La force électromotrice, égale à $E = E_v + E_j + E_c$, est mesurée par la méthode de zéro avec un potentio-ph-mètre Radiometer type PHM 4L permettant d'apprécier 0,2 mV.

II. Conditions expérimentales.

1. Produits

Les produits Prolabo RP pour analyses (acide borique, chlorure de sodium) et des Laboratoires du Bois de Boulogne (perchlorate de sodium) sont recristallisés et séchés à poids constant.

Les solutions de soude et de potasse utilisées dans le laboratoire, préparées à partir de produits purs Riedel de Haen, à une concentration voisine de la saturation à température ambiante (de l'ordre de 12 M pour KOH et de 18 M pour NaOH), contiennent très peu de carbonate soluble [9].

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau bidistillée et décarbonatée par circulation d'air (l'air est préalablement décarbonaté et réhydraté dans une série de flacons laveurs contenant de la lessive de soude concentrée, une solution diluée d'acide sulfurique et de l'eau). Le Seepol 8 des Établissements Sinnova, distillé trois fois à l'azéotrope eau-octanol (à 99,5° $\pm$ 0,1° C) et lavé à l'eau, fournit l'octanol-1, dont nous avons vérifié l'indice de réfraction [40]. Nous considérons qu'il est neutre lorsqu'il suffit d'ajouter moins de 0,1 cm³ de soude 10^{-2} M à 20 cm³ d'octanol agité avec de l'eau distillée pour obtenir le virage de la phénolphtaléine ou du pourpre de crésol.

Après partage, l'alcool neutralisé par une solution de soude concentrée, lavé plusieurs fois à l'eau et distillé dans les mêmes conditions, donne un produit identique au précédent.

2. Mode opératoire

2.1. *Préparation des solutions.*

Les solutions de borates se carbonatant facilement, nous opérons en atmosphère décarbonatée. Nous avons utilisé pour cela deux montages

différents. Avec le premier, les solutions sont conservées sous atmosphère d'air purgé de CO_2 et les mesures faites dans des vases où nous avons préalablement fait circuler cet air. Dans le second, nous utilisons une boîte à gants étanche maintenue en atmosphère décarbonatée par circulation d'air en circuit fermé comprenant, en particulier, la série habituelle de flacons laveurs. La communication avec l'extérieur se fait par l'intermédiaire d'un sas pouvant être purgé séparément.

En utilisant successivement ces deux procédés pour deux milieux différents (aqueux et KCl-(K^+) = 2 M), nous avons obtenu des résultats reproductibles dans chaque système.

Nous préparons 2 litres d'acide borique et de borate sodique ou potassique ayant même concentration en acide borique total. Lorsque nous stabilisons la force ionique en maintenant la concentration cationique (K^+ ou Na^+) constante, 1 litre de solution acide (solution I) contient a moles de sel neutre et C moles d'acide borique ; la solution basique (solution II) est obtenue avec (a-C) moles de sel neutre, C moles d'hydroxyde alcalin et C moles d'acide borique. La concentration C est voisine de la saturation de l'acide borique à 15° dans le milieu considéré.

Les solutions aux taux de neutralisation $0 < x < 1$ sont obtenues en mélangeant I et II dans des proportions convenables ; nous les diluons ensuite dans des rapports simples, en ajoutant le solvant aqueux convenable (eau, KCl-(K^+) = 2 M ou $NaClO_4$-(Na^+) = 3 M). Étant donné la faible concentration des solutions initiales, ces mélanges se font pratiquement sans changement de volume.

2.2. *Partages.*

Nous étudions la répartition des borates entre 20 cm³ de ces solutions et un égal volume d'octanol-1 préalablement saturé d'eau (*). Le mélange intime des deux phases est assuré par agitation dans un vase erlenmeyer à l'aide d'un aimant tournant à 300 t/mn. La température constante est obtenue, soit dans un bain d'eau thermostatée, soit dans la boîte à gants à 25° ± 0,1° C. A 35° C, nous avons travaillé uniquement à l'extérieur de la boîte étanche car, par suite de l'humidité, les mesures électrométriques ne sont guère possibles avec un bain d'eau à l'intérieur de l'enceinte thermostatée, elle-même insuffisamment efficace à cette température.

Les équilibres sont pratiquement établis après 40 mn, mais nous préférons agiter les solutions pendant 2 h environ. Après décantation (minimum 6 h), nous prélevons à la pipette un volume connu de chaque phase et déterminons pour chacun d'eux les concentrations en acide borique et en cation alcalin. Les dosages sont faits aux points d'équivalence, en dosant d'abord l'acide borique « combiné », avec de l'acide chlorhy-

(*) L'octanol obtenu par distillation à l'azéotrope est saturé d'eau.

drique en présence d'hélianthine ; nous ajoutons ensuite un excès de mannite et déterminons l'acide « total » avec une base forte (KOH ou NaOH), le point d'équivalence étant décelé par virage du pourpre de crésol. Nous avions préalablement vérifié que, quelle que soit la concentration des solutions utilisées, les changements de teinte des indicateurs colorés concordaient avec les points d'inflexion de la courbe électrométrique.

Pour titrer la phase organique, nous ajoutons un égal volume d'eau et agitons violemment le mélange pendant toute la durée du dosage. Connaissant toujours la composition de la solution de départ, un bilan permet aisément de vérifier que les différentes déterminations sont correctes.

Dans les cas particuliers où les solutions sont saturées en sels — $KB_5O_6(OH)_4$ ou $Na_2B_4O_5(OH)_4$ — nous étudions le partage d'une part, en présence du sel de saturation, d'autre part avec des solutions aqueuses préalablement saturées, mais séparées du solide avec lequel elles étaient en équilibre. Plusieurs mesures reproductibles après des temps d'agitation variables pouvant aller jusqu'à 48 h, assurent que les équilibres sont bien atteints.

La composition du sel en équilibre avec la solution est déterminée par la méthode des restes.

2.3. *Électrométrie.*

Après partage, le *ph* des solutions est mesuré avec une électrode de verre préalablement étalonnée par rapport à une électrode à hydrogène.

On détermine ainsi, après partage (C, *x*, *ph*) de chaque phase liquide et, éventuellement, le taux du sel de saturation.

III. **Résultats expérimentaux.**

1. Partages

1.1. *Répartition de l'acide borique pur.*

Pour des solutions dont les concentrations varient entre la saturation et un minimum compatible avec les déterminations reproductibles (allant de 0,02 à 0,05 M suivant les milieux), nous constatons que, dans un milieu et pour une température donnée, le coefficient de répartition *r* de l'acide borique entre les deux phases est *constant*, quelles que soient les concentrations des phases en équilibre (tableau I). Nous obtenons le même résultat que l'acide borique soit initialement dissous dans l'eau ou dans l'octanol-1 [4]. En milieu aqueux, *r* est égal au rapport des

solubilités de l'acide dans l'octanol et dans l'eau (*) soit, à 25° C,

$$r = 0{,}156/0{,}888 = 0{,}175 \pm 0{,}002.$$

Tableau I

C	C_o	$r = \frac{C_o}{C}$	C	C_o	$r = \frac{C_o}{C}$
0,888	0,156	0,175	0,118	$0{,}020_5$	0,174
0,833	0,146	0,175	0,082	$0{,}014_4$	0,176
0,786	$0{,}138_4$	0,175	0,032	$0{,}005_6$	0,175
0,759	0,134	0,176	0,026	$0{,}004_5$	0,173
0,647	0,114	0,176	0,022	$0{,}003_8$	0,173
0,613	0,108	0,176	0,009	$0{,}001_6$	0,177
0,328	0,058	0,177	0,008	$0{,}001_4$	0,175
0,164	0,029	0,177			

Le tableau II réunit les valeurs obtenues dans les différents milieux.

Tableau II

Coefficient de répartition de l'acide borique entre les solutions aqueuses et l'octanol-1

Température	Milieu aqueux	$r = \frac{C_o}{C}$
25° C	eau	0,175 ± 0,002
25° C	KCl — (K^+) = 2 M	0,181 ± 0,002
25° C	$NaClO_4$ — (Na^+) = 3 M	0,275 ± 0,003
35° C	$NaClO_4$ — (Na^+) = 3 M	0,279 ± 0,002

1.2. *Répartition des borates.*

Nous n'avons pas pu déterminer la concentration des ions alcalins Na^+ ou K^+ contenus éventuellement dans la phase organique. Leur concentration analytique dans la phase aqueuse est, après partage, identique à la valeur initiale. Par ailleurs, on ne décèle pas de traces d'acide extrait dans la phase organique en équilibre avec une solution de borate neutre.

(*) Notons que la solubilité de l'acide borique dans la phase aqueuse ne varie pas quand celle-ci est saturée en octanol-1.

2. Électrométrie

2.1. *Étalonnage.*

La force électromotrice mesurée entre une électrode de référence et une électrode indicatrice des ions hydrogène : $E = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log}[H^+]$ est fonction de l'activité des ions H^+ dans la solution et non de leur concentration. Si, dans les solutions d'acides forts (HCl ou $HClO_4$), cette dernière grandeur est facilement accessible à l'expérience, l'activité, par contre, dépend essentiellement de la nature et de la force ionique du milieu dans lequel nous nous plaçons.

Comme par ailleurs, dans les calculs effectués à partir des mesures électrométriques, nous utilisons la concentration et non l'activité des différents ions, nous avons essayé de relier dans chaque milieu la force électromotrice à la concentration des ions hydrogène. Nous mesurons pour cela successivement les f. e. m. relatives à des solutions d'acides forts dont nous connaissons la concentration analytique comprise entre 10^{-3} et 1 M. Cette méthode est analogue à celle utilisée par Carpeni et coll. [14].

L'étalonnage en zone acide s'effectue à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique ou perchlorique. Lorsque la concentration en acide est égale ou inférieure à 0,1 mole par litre, les résultats expérimentaux et, en particulier, les valeurs obtenues dans le milieu KCl-(K^+) = 2 M représentées sur la figure 1, montrent que la f. e. m. E varie linéairement avec le colog de la concentration en acide total.

Tableau III

Étalonnage en milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M — 25° C.
Équation de la droite $E_H = -60\ ph - 237{,}5$.

ph	E_H	E_V	*p oh*	E'_H	E'_V	*ph*	pk_e
1	— 297	+ 343	1	— 1009	— 369	12,81	13,86
2	— 357,5	+ 282,5	2	— 950,5	— 310	11,88	13,88
3	— 419,5	+ 221	3	— 890	— 250	10,90	13,90

En écrivant (concentration en acide total) = (H^+) et *ph* = colog (H^+), l'équation de ces droites est de la forme $E = -A\,ph$ + constante, avec A = 2,303 RT/F volt/unité *ph*.

Les équations des droites obtenues dans les différents milieux sont réunies dans le tableau IV. Leurs pentes sont, aux erreurs expérimentales près, égales à la valeur théorique.

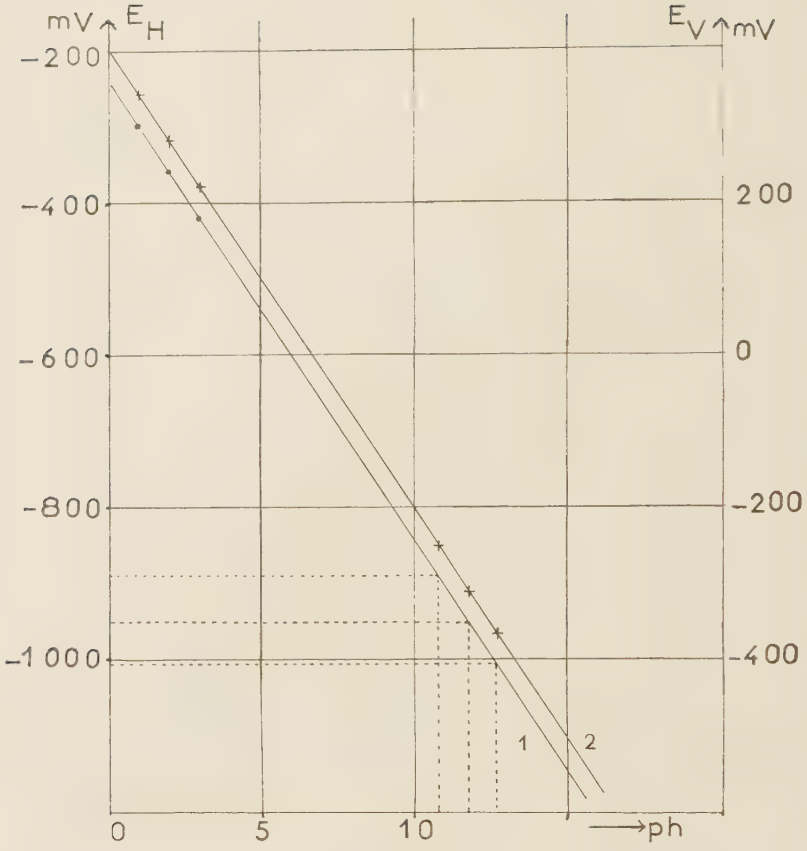

Fig. 1. — Droites d'étalonnage E (millivolts) = *f*(*ph*)
milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M — 25° C.
(1) $E_H = f(ph)$ (2) $E_V = f(ph)$.

En outre, la droite (1, fig. 1) fait correspondre une valeur *ph* à toute f. e. m. basique E, obtenue à partir de solutions de bases fortes KOH ou NaOH (tableau III). Si nous admettons que les bases fortes sont entièrement ionisées en solutions diluées, les grandeurs correspondantes *poh* = colog (OH^-) sont connues analytiquement. Nous pouvons alors déterminer le produit ionique de l'eau, pour chaque point expérimental de la zone basique, dans le milieu choisi :

$$pK_e = ph + p.oh.$$

Lorsque la concentration en hydroxyde ne dépasse pas 0,1 M, les

valeurs pk_e ainsi déterminées sont, pour un même milieu, constantes aux erreurs expérimentales près (tableau III). Dans les différents milieux, elles sont pratiquement égales à la valeur indiquée dans la littérature (tableau IV).

TABLEAU IV

Équation des droites d'étalonnage et valeur de pK_e dans les différents milieux.

Équations théoriques [6] :
à 25° C : $E_H = -59{,}15\ pH$ + constante,
à 35° C : $E_H = -61{,}13\ pH$ + constante.
pK_e [6] à 25° C : 13,99 ; à 35° C : 13,68.

$t°$ C	Milieu	$E_H = f(pH)$	pK_e
25° C	aqueux	$E_H = -59{,}5\ ph - 248$	$13{,}81 \pm 0{,}05$
	aqueux KCl $(K^+) = 2$ M	$E_H = -60\ ph - 237{,}5$	$13{,}88 \pm 0{,}02$
	$(Cl^-) = 2$ M	$E_H = -59\ ph - 241$	$13{,}96 \pm 0{,}05$
	aqueux $NaClO_4$ $(Na^+) = 3$ M	$E_H = -60\ ph - 217$	$13{,}96 \pm 0{,}05$
35° C	aqueux	$E_H = -60{,}5\ ph - 239$	$13{,}57 \pm 0{,}05$
	aqueux $NaClO_4$ $(Na^+) = 3$ M	$E_H = -61\ ph - 208{,}5$	$13{,}86 \pm 0{,}02$

En utilisant simultanément une électrode de verre et une électrode à hydrogène, les deux droites d'étalonnage obtenues sont parallèles (fig. 1). La différence de leur ordonnée à l'origine, due à la réponse de l'électrode de verre, est caractéristique de celle-ci.

La droite correspondant à l'électrode à hydrogène fournit un étalonnage du milieu. Quand nous changeons d'électrode de verre, il suffit de vérifier que sa réponse est linéaire par rapport à l'électrode à hydrogène dans plusieurs solutions tampons à différents pH et de corriger en conséquence l'ordonnée à l'origine des droites d'étalonnage établies.

2.2. *Application.*

Comme les solutions de borates utilisées sont relativement diluées, nous supposons que les ions borates ajoutés dans le milieu ne perturbent pas les coefficients d'activité. A chaque f. e. m. mesurée, l'équation établie dans le milieu fait correspondre la concentration analytique des ions H^+ libres dans la solution.

3. Résultats dans les différents systèmes

On représente pour chaque système, sur une même figure les variations du *p*H et des concentrations de la phase organique et aqueuse en fonction du taux de neutralisation des solutions à concentration initiale constante.

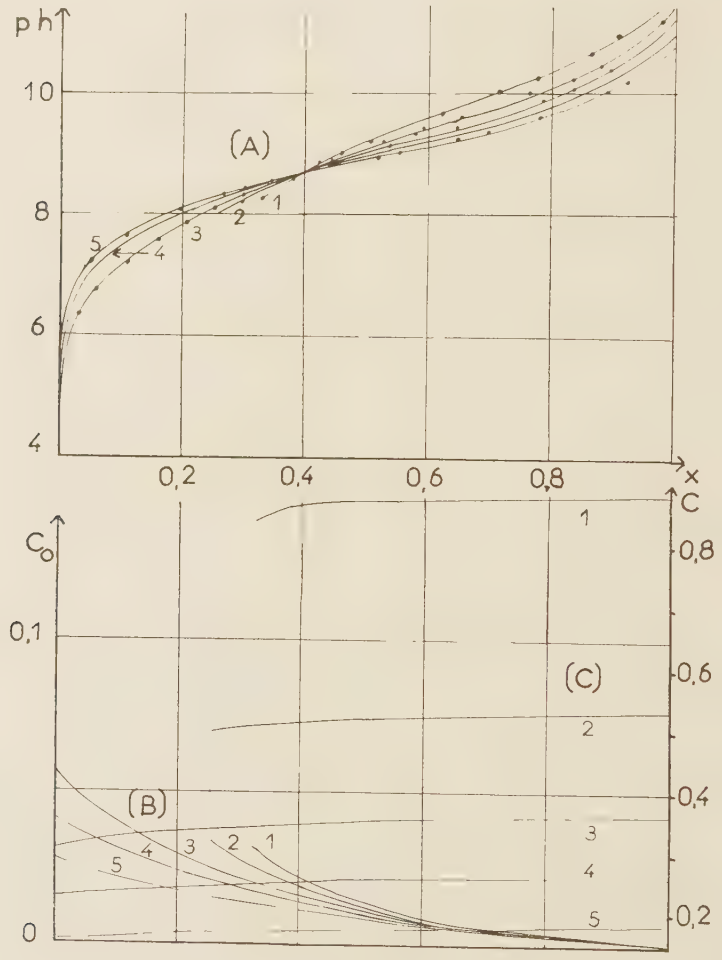

Fig. 2. — Système $B(OH)_3$-$KB(OH)_4$
milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M — 25° C.

Réseaux : (A) $ph = f(x)_{C_I}$; (B) $C_o = f(x)_{C_I}$; (C) $C = f(x)_{C_I}$.

Courbes : 1-C_I = 0,890 M ; 2-C_I = 0,535 M ; 3-C_I = 0,364 M ; 4-C_I = 0,270 M; 5-C_I = 0,180 M.

3.1. *Système* $B(OH)_3KB(OH)_4$ *milieu aqueux* KCl-(H^+) = 2 M, *à 25° C.*

Les résultats sont représentés sur la figure 2.

A) Les courbes $ph = f(x)$ sont concourantes au point isohydrique

$$x_i = 0{,}400 \pm 0{,}005 \qquad ph_i = 8{,}70$$

B) Les courbes $C_o = f(x)$ ont un point commun ($x = 1$, $C_o = 0$).

C) Courbes $C = f(x)$.

D) Cas particulier : solutions saturées en pentaborate monopotassique.

Nos solutions initiales les plus concentrées sont, pour le taux de neutralisation $0{,}010 \leqslant x < 0{,}330$, saturées en pentaborate monopotassique $KB_5O_6(OH)_4$. La figure 3 fait apparaître que — à la précision des mesures près — la concentration en acide borique total

a) de la phase aqueuse est la même pour les solutions saturées avant ou après partage (courbe A),

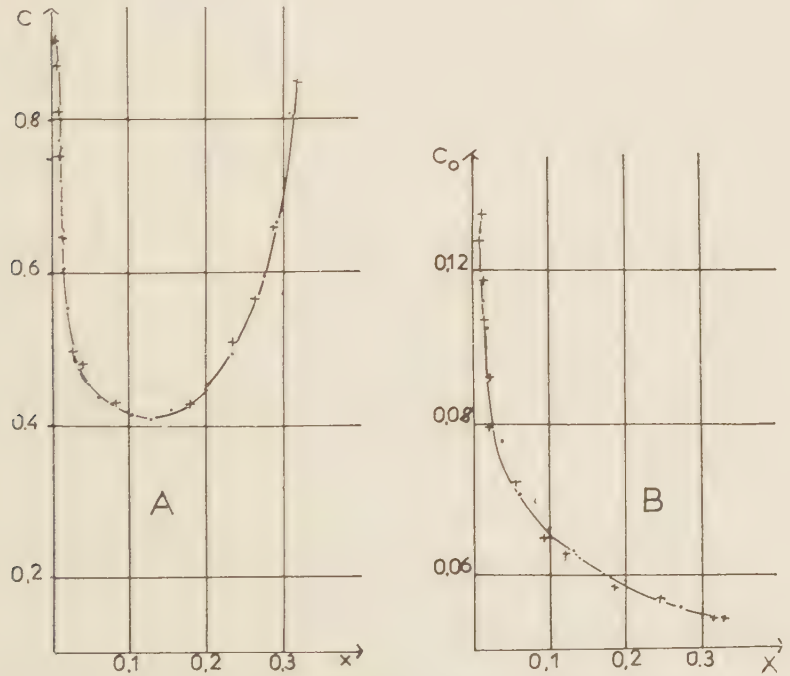

Fig. 3. — Système $B(OH)_3$-$KB(OH)_4$ milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M saturé en $KB_5O_6(OH)_4$ — 25° C.

(A) $C = f(x)$ points : solution aqueuse sans octanol,
croix : solutions aqueuses en équilibre avec l'octanol-1.

(B) $C_o = f(x)$ points : solutions filtrées avant partage,
croix : solutions non filtrées.

b) de la phase organique en équilibre avec ces solutions saturées ne dépend pas de la présence du sel de saturation (courbe B).

Dans ce cas particulier, la courbe $ph = f(-\log C_o)$ est une droite de pente 5 (fig. 6-1). Dans le cas général où les solutions ne sont pas saturées, cette représentation conduit à des courbes.

3.2. *Système* $B(OH)_3NaB(OH)_4$ *milieu aqueux* $NaClO_4(Na^+) = 3$ M.

a) *A 25° C :* les résultats expérimentaux donnent les courbes de la figure 4. Elles sont très incomplètes.

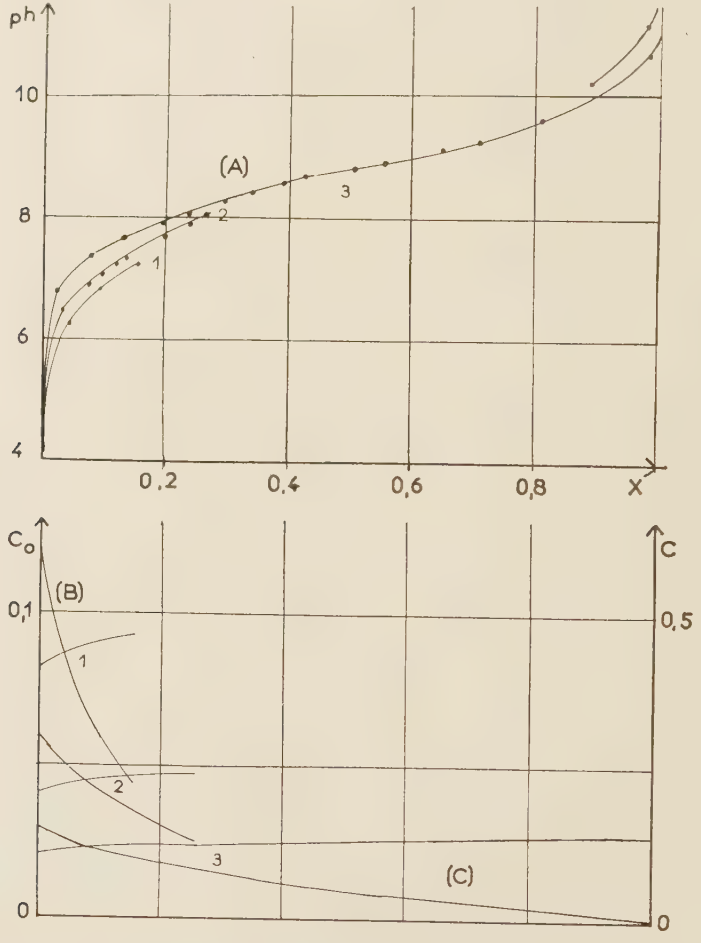

Fig. 4. — Système $B(OH)_3$-$NaB(OH)_4$ milieu aqueux $NaClO_4$-$(Na^+) = 3$ M — 25° C.
Réseaux : (A) $ph = f(x)_{C_I}$; (B) $C_o = f(x)_{C_I}$; (C) $C = f(x)_{C_I}$.
Courbes : 1-$C_I = 0{,}530$ M ; 2-$C_I = 0{,}270$ M ; 3-$C_I = 0{,}135$ M.

En effet, dans ce système, les solutions à concentration initiale C = 0,530 M qui permettent des mesures électrométriques [26] sont saturées en tétraborate disodique pour les taux de neutralisation $0{,}200 < x < 0{,}920$. La courbe de solubilité $C = f(x)$ est représentée sur la figure 5.

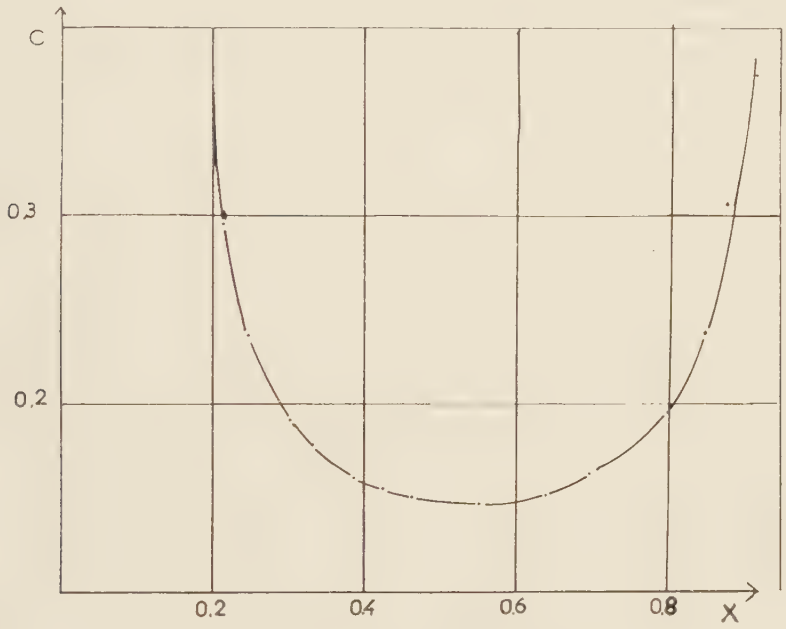

Fig. 5. — Système $B(OH)_3$-$NaB(OH)_4$
milieu aqueux $NaClO_4$-(Na^+) = 3 M — 25° C.
$C = f(x)$ en solutions aqueuses saturées en $Na_2B_4O_5(OH)_4$.

Comme dans le milieu KCl-(K^+) = 2 M, les résultats obtenus montrent que :

— la solubilité est la même que la phase aqueuse soit ou non saturée en octanol,

— l'extraction à partir de solutions saturées en tétraborate disodique ne varie pas qu'elle soit faite ou non en présence de sel,

— la courbe $ph = f(-\log C_o)$ est une droite de pente 2 (fig. 6-2).

b) *A 35° C :* pour obtenir un réseau de titrage $ph = f(x)$ complet, nous avons étudié ce système à 35° C. A cette température seule la solution la plus concentrée (0,530 M) est saturée en téraborate disodique dans un petit domaine, au voisinage du taux 0,5.

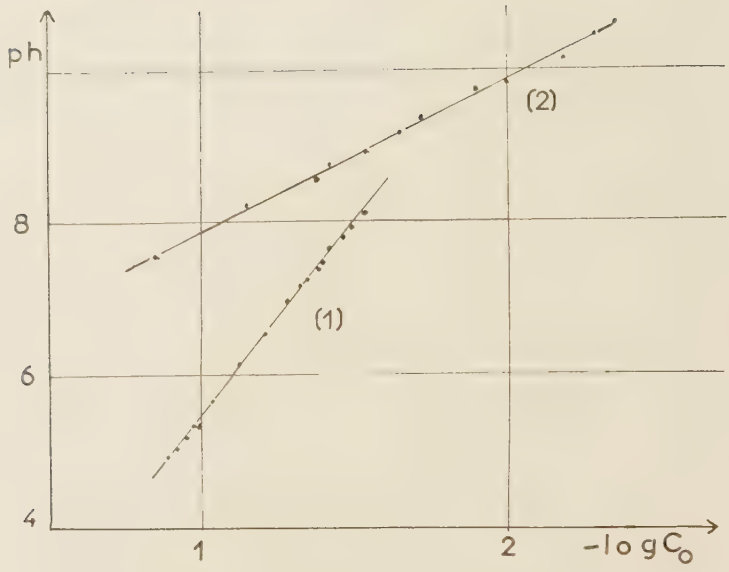

Fig. 6. — Courbes $ph = f - (\log C_o)$
pour les solutions saturées en borates alcalins.

(1) Milieu KCl-(K^+) = 2 M saturé en $KB_5O_6(OH)_4$.
(2) Milieu $NaClO_4$-(Na^+) = 3 M saturé en $Na_2B_4O_5(OH)_4$.

Les résultats expérimentaux (fig. 7) donnent les courbes :

A — concourantes au point isohydrique

$$x_i = 0{,}400 \pm 0{,}005, \qquad ph_i = 8{,}63$$

B — concourantes au point ($x = 1$; $C_o = 0$),
C — $C = f(x)$.

3.3. *Système* $B(OH)_3$-$KB(OH)_4$ *milieu aqueux 25° C.*

Les résultats expérimentaux représentés sur la figure 8 avec les courbes :

A — concourantes au point isohydrique

$$x_i = 0{,}400 \pm 0{,}005, \qquad ph_i = 8{,}75$$

B — concourantes au point ($x = 1$; $C_o = 0$),
C — $C = f(x)$.

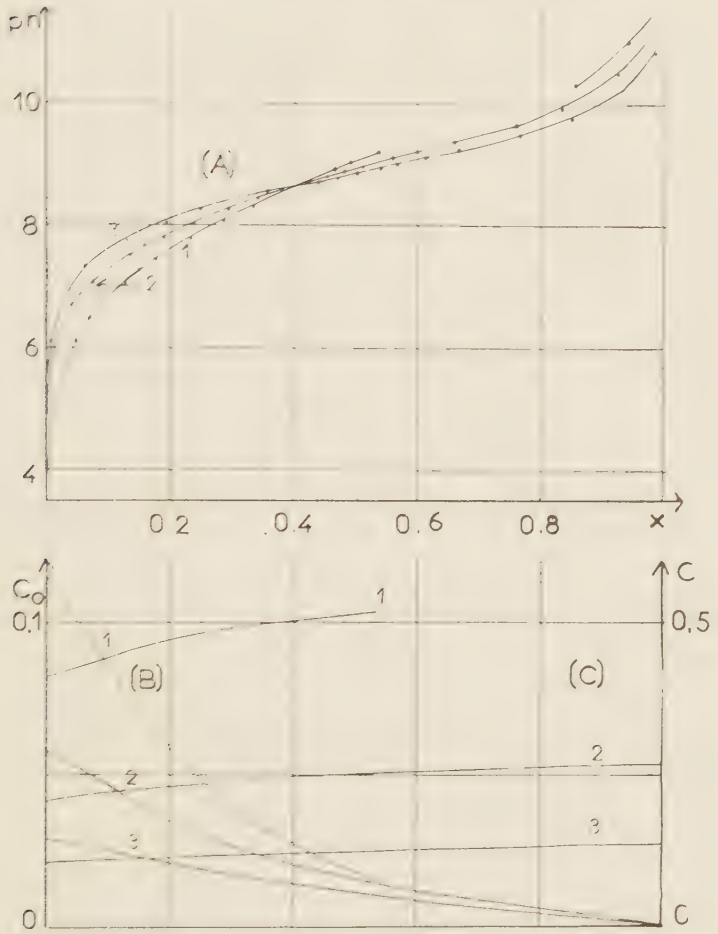

Fig. 7. — Système $B(OH)_3$-$NaB(OH)_4$
milieu aqueux $NaClO_4$-(Na^+) = 3 M — 35° C.

Réseaux : (A) $ph = f(x)_{C_I}$; (B) $C_o = f(x)_{C_I}$; (C) $C = f(x)_{C_I}$.

Courbes : 1-C_I = 0,530 M ; 2-C_I = 0,270 M ; 3-C_I = 0,133 M.

3.4. *Conclusion.*

Dans tous les systèmes :

— Les courbes représentant la concentration de la phase organique concourantes au point ($x = 1$, $C_o = 0$) confirment le fait que nous ne puissions pas déterminer d'extraction dans la phase organique en équilibre avec les solutions de borates neutres.

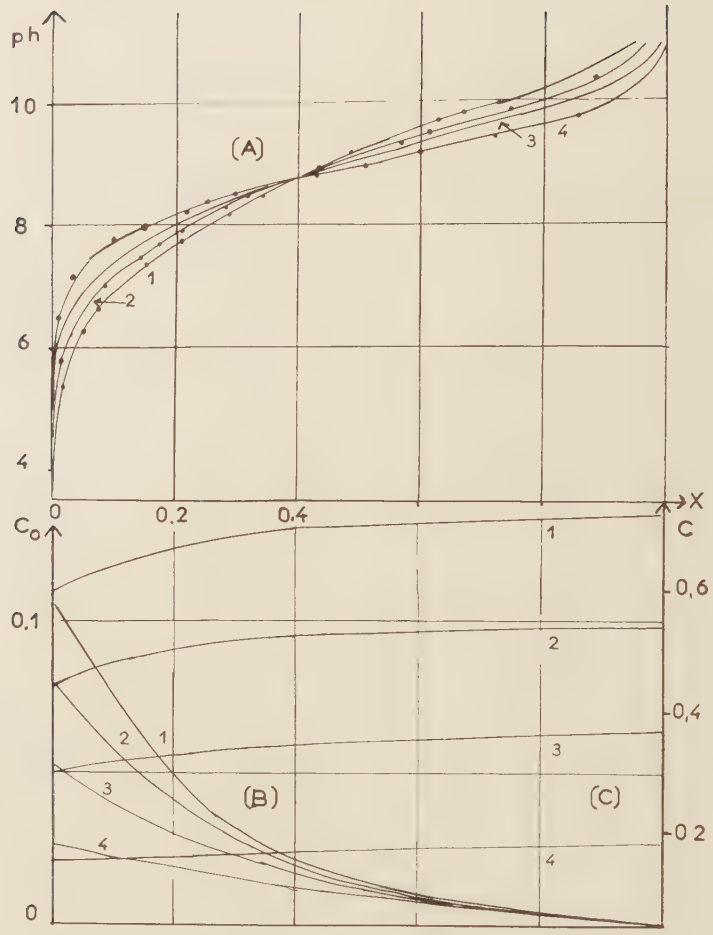

Fig. 8. — Système $B(OH)_3KB(OH)_4$ milieu aqueux 25° C.

Réseaux : (A) $ph = f(x)_{C_I}$; (B) $C_o = f(x)_{C_I}$; (C) $C = f(x)_{C_I}$.

Courbes : 1-$C_I = 0{,}270$ M ; 2-$C_I = 0{,}530$ M ; 3-$C_I = 0{,}360$ M ; 4-$C_I = 0{,}180$ M.

— L'ensemble des courbes $ph = f(x)$ est à point de concours isohydrique pour le taux de neutralisation $x = 0{,}400 \pm 0{,}005$ et un ph légèrement différent suivant le milieu considéré.

Notre étalonnage tenant essentiellement compte du milieu utilisé, nous constatons que le ph isohydrique ne varie que de 0,15 unités entre les différents systèmes.

La représentation de $ph = f$ (log C_o à) partir de solutions saturées en

pentaborate monopotassique (milieu KCl-(K^+) = 2 M) ou en tétraborate disodique (milieu $NaClO_4$-(Na^+) = 3 M) conduit à une droite, alors que dans le cas général, on obtient une courbe [5].

INTERPRÉTATION

Nous allons essayer de déterminer, à partir des données expérimentales, les différentes espèces présentes en solution et les constantes des équilibres de formation correspondants.

La formation d'une espèce condensée, molécule H_zB_n ou ion B_n^{z-}, à partir de l'acide monomère peut être envisagée en considérant l'équilibre :

$$nHB \rightleftharpoons B_n^{z-} + zH^+ + aq. \qquad F_{nz} = C_{10}^{-n} C_{nz} h^{+z} \tag{1}$$

avec n et z nombres entiers tels que $n \geqslant 1$, $z \geqslant 0$.

Les différents équilibres d'isopolycondensation en solution faisant intervenir plusieurs particules de la forme B_{nz} satisfont simultanément aux deux équations traduisant la conservation de la masse et l'électroneutralité de la solution :

$$C = \sum_n \sum_z n C_{nz}$$

$$Cx + h - oh = \sum_n \sum_z z C_{nz}$$

ou, en posant $Cx + h - oh = CX$ et en explicitant les formes C_{nz} à l'aide des équilibres (1)

$$\text{I} \begin{cases} C = \sum_n \sum_z n C_{10}^n F_{nz} h^{-z} & (2) \\ CX = \sum_n \sum_z z C_{10}^n F_{nz} h^{-z}. & (3) \end{cases}$$

avec $n \geqslant 1$, $z \geqslant 0$.

I. Interprétation des résultats de partage.

1. Répartition de l'acide borique pur

La répartition de l'acide borique étant, pour un même milieu, indépendante de la concentration des solutions, nous concluons qu'une seule espèce est extraite en quantité appréciable dans la phase organique.

Comme nous atteignons des dilutions pour lesquelles l'acide borique se comporte comme un acide faible monomère — pour des concentrations inférieures à 0,05 M [22] — nous pouvons conclure que seules les molécules d'acide monomère non dissocié sont extraites : $C_o = (C_{10})_o$. Le « coefficient de répartition » r mesuré est donc égal au « coefficient de partage » p de l'acide monomère et, avec nos notations :

$$r = p = (C_{10})_o (C_{10})^{-1}$$

2. Répartition a partir de solutions de borates

Dans ce qui suit, nous supposons, qu'au cours de la neutralisation :

— le coefficient de partage de l'acide monomère, déterminé à partir de solutions d'acide pur, ne varie pas ;

— il ne se forme pas d'autres espèces extractibles dans l'octanol du moins, en quantité mesurable.

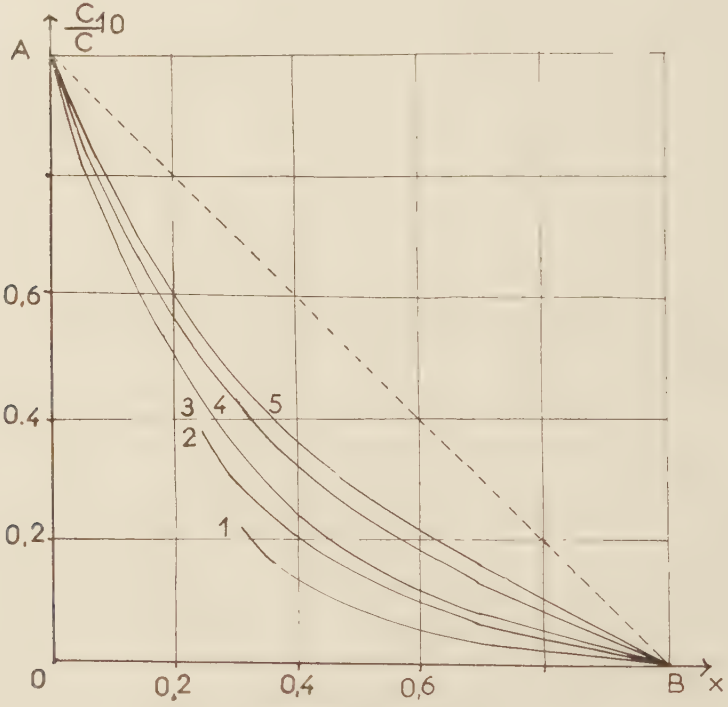

Fig. 9. — Système $B(OH)_3$-$KB(OH)_4$
milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M — 25° C.

Courbes $C_{10}.C^{-1} = f(x)_{C_I}$: 1-C_I = 0,890 M ; 2-C_I = 0,535 M ; 3-C_I = 0,364 M ; 4-C_I = 0,270 M ; 5-C_I = 0,180 M.

Dans ces conditions, la connaissance de la concentration analytique du bore total contenu dans la phase organique C_o permet de déterminer la concentration C_{10} des molécules d'acide borique monomère de la phase aqueuse en équilibre :

$$C_{10} = C_o . p^{-1}$$

2.1. *Cas général.*

Si la neutralisation des borates se faisait sans condensation, la répartition de l'acide monomère entre les deux phases varierait linéairement avec le taux de neutralisation et la représentation graphique de l'expression $C_{10}.C^{-1} = f(x)$ serait confondue avec la droite AB (fig. 9).

Les courbes tracées tendent vers celle-ci pour les solutions diluées et s'en écartent d'autant plus que les solutions sont plus concentrées.

La neutralisation des borates s'accompagne donc de condensations.

Le faisceau $[C(I - x) - C_{10}].C^{-1} = f(x)$ représentant les écarts des courbes à la droite AB, fait apparaître, dans tous les systèmes, un maximum de condensation entre les taux de neutralisation 0,3 et 0,4, soit dans le domaine isohydrique.

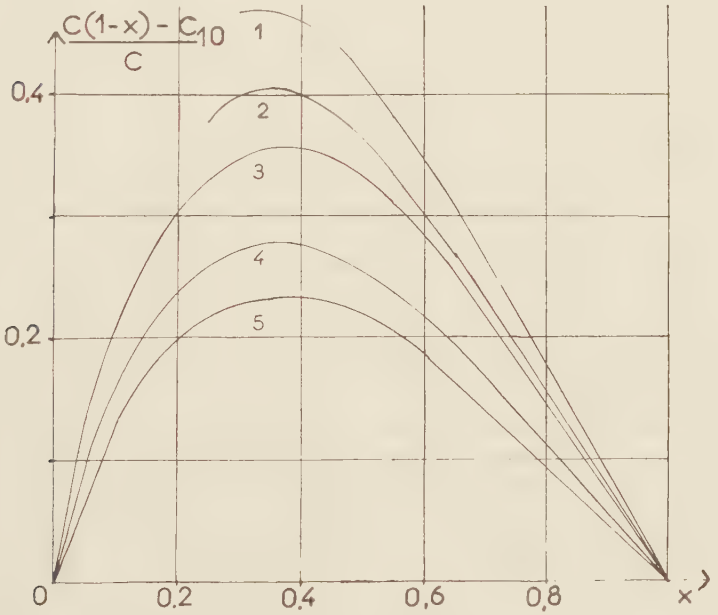

Fig. 10. — Système $B(OH)_3$-$KB(OH)_4$
milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M — 25° C.

Courbes $[C(1-x)-C_{10}].C^{-1}=f(x)$: 1-C_I=0,890 M ; 2-C_I=0,535 M ; 3-C_I=0,364 M ; 4-C_I = 0,270 M ; 5-C_I = 0,180 M.

Pour une même concentration initiale, les graphiques obtenus dans les milieux KCl-(K^+) = 2 M à 25° C et $NaClO_4$(Na^+) = 3 M à 35° C (fig. 10 et 11) sont pratiquement superposables. Au contraire, dans le milieu aqueux (fig. 12), les espèces condensées paraissent, à concentration égale, moins abondantes.

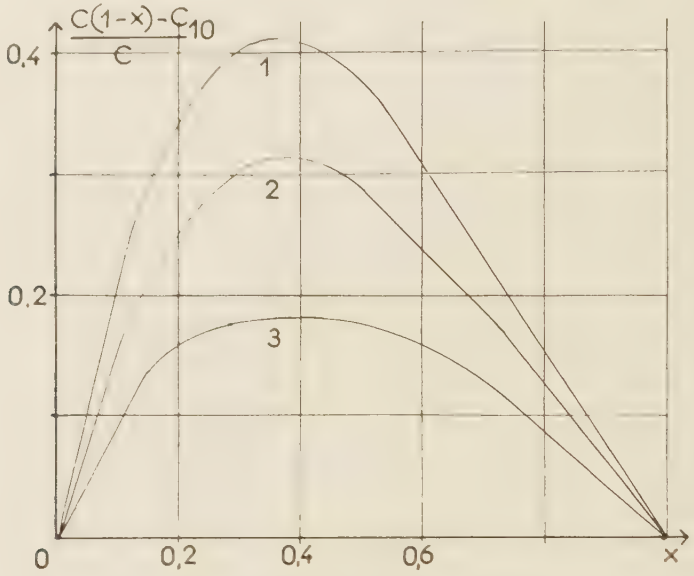

Fig. 11. — Système $B(OH)_3$-$NaB(OH)_4$
milieu aqueux $NaClO_4$-Na^+) = 3 M — 35° C.

Courbes $[C(1-x)-C_{10}].C^{-1} = f(x)$: 1-C_I=0,530 M ; 2-C_I=0,270 M ; 3-C_I=0,133 M.

2.2. *Solutions saturées en pentaborate monopotassique ou en tétraborate disodique.*

Dans ces cas particuliers :

1° La phase organique ne fait pas varier la solubilité des borates dans la phase aqueuse (fig. 3 A). A la précision des mesures près, elle ne transforme donc pas les équilibres de la phase aqueuse.

2° La représentation de $ph = f(-\log C_0)$ est une droite. Nous allons essayer d'interpréter ceci.

Avec nos notations, nous exprimons le produit de solubilité d'un sel A_zB_n par :

$$A_zB_n \rightleftarrows zA^+ + B_n^{z-}, \qquad K_s = C_{nz}C_A^{+z}$$

(K_s comporte des coefficients d'activité, supposés constants, tout comme la force ionique).

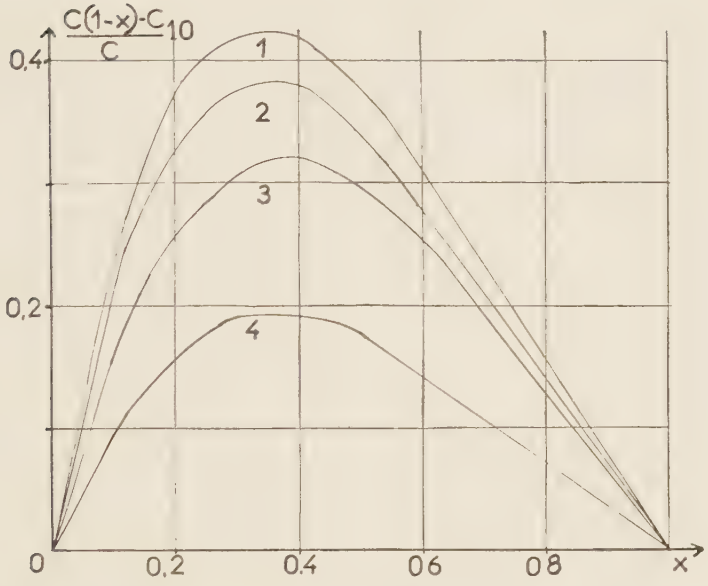

Fig. 12. — Système $B(OH)_3$-$KB(OH)_4$ milieu aqueux — 25° C.

Courbes $[C(1-x)-C_{10}].C^{-1}=f(x)$: 1-C_I=0,720 M ; 2-C_I=0,530 M ; 3-C_I=0,360 M ; 4-C_I=0,180 M.

Lorsque nous travaillons avec des solvants contenant des sels neutres concentrés, nous pouvons admettre, du moins en première approximation, que C_A = constante. Dans ces conditions

$$K'_s = C_{nz} \qquad \text{avec} \qquad K'_s = K_s C_A^{-z} \tag{4}$$

La relation (1) donne

$$C_{nz} = C_{10}^n F_{nz} h^{-z}$$

nous en déduisons :

$$K'_s = C_{10}^n F_{nz} h^{-z}$$

d'où

$$ph = -\, n/z \log C_{10} + 1/z\, pK \tag{5}$$

avec

$$K = F_{nz}(K'_s)^{-1} = F_{nz} C_{nz}^{-1} = \text{Constante} \tag{6}$$

et

$$-(\Delta ph/\Delta \log C_{10}) = n/z$$

Nous devons obtenir pour la représentation de $ph = f(-\log C_{10})$, une droite de pente n/z.

Avec $C_{10} = C_0 p^{-1}$, l'expérience conduit effectivement à une droite :

— de pente 5 dans le milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M, saturé en pentaborate monopotassique, $n/z = 5$ (fig. 13-1).

— de pente 2 dans le milieu aqueux $NaClO_4$(Na^+) = 3 M saturé en tétraborate disodique $n/z = 2$ (fig. 13-2).

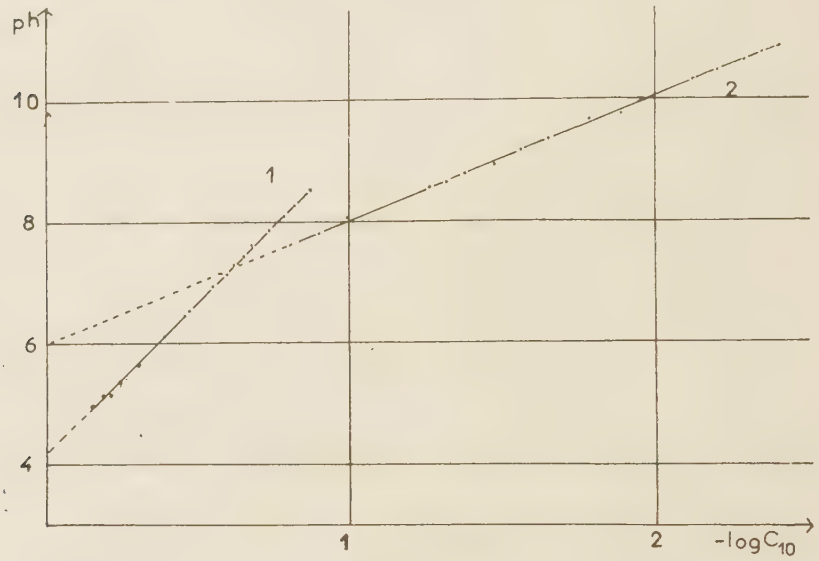

Fig. 13. — Courbes $ph = f(-\log C_{10})$
pour les solutions saturées en borates alcalins — 25° C.

(1) Milieu KCl-(K^+) = 2 M saturé en $KB_5O_6(OH)_4$.
(2) Milieu $NaClO_4$-(Na^+) = 2 M saturé en $Na_2B_4O_5(OH)_4$.

Les droites expérimentales correspondant exactement aux droites théoriques confirment la validité des hypothèses faites et, en particulier, que dans ces milieux, nous extrayons, aux erreurs expérimentales près, uniquement les *molécules d'acide borique monomère.*

Comme ces mesures s'étendent sur un assez large domaine de neutralisation, nous pensons que *seules les molécules d'acide borique monomère sont extraites dans l'octanol à partir de solutions de borates.*

II. Conséquence du « Point Isohydrique ».

L'existence de la convergence isohydrique nette, quelle que soit la concentration des solutions est, pour Carpeni, indubitablement liée à la présence d'ions condensés [12]. Le Postulat du « Point Isohydrique »

réduit à deux le nombre de formes prépondérantes en solution avec certaines limites de concentration et de *ph* [10], [12] à savoir, molécules et ions monomères d'une part, molécules et ions ayant même degré de condensation d'autre part.

L'abscisse du point de concours est, par ailleurs, égale ou voisine, à un facteur de multiplicité près, au rapport z/n de la charge au degré de condensation prépondérant..

En outre, comme la courbe de titrage de chaque forme passe par le point i, les coordonnées de ce point permettent de calculer certaines constantes de formation des acides condensés, ainsi que la constante de dissociation du monomère.

Elles sont égales à :

$$K_{nz} = h_i(1 + nx_i - z)(z - nx_i)^{-1}$$

L'abscisse du « Point Isohydrique », dans tous les systèmes, est égale à $x_i = 0{,}400 = (z/n)$, ce qui donne, pour le premier terme de la suite, $z = 2$, $n = 5$ et correspond à l'ion pentamère dibasique prépondérant autour du taux « isohydrique » $x = 0{,}4$.

III. Résolution générale des différents systèmes.

Nous connaissons pour chaque point expérimental (C, C_{10}, x, *ph*). Ces valeurs, portées dans le système d'équations (1) permettent de calculer, à partir d'un seul point expérimental, les constantes de formation d'une ou de deux espèces condensées présentes simultanément en solution.

Nous allons exposer en détail la résolution du système suivant, nous limitant pour les autres, uniquement aux résultats.

1. Système $B(OH)_3$-$KB(OH)_4$ milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M a 25° C

1.1. *Constante de dissociation de l'acide monomère.*

La constante de dissociation de l'acide monomère est fournie, en particulier, par les coordonnées du « Point Isohydrique » et, comme vérification, par le *ph* de la courbe $ph = f(C)_{x=0,5}$ à dilution infinie. Dans ces conditions, on obtient $pK_{11} = 8{,}87 \pm 0{,}03$.

1.2. *Constantes de formation des espèces condensées.*

Dans les relations (3) et (4) traduisant la conservation des « masses » et des « charges », nous extrayons du deuxième membre les formes qui nous paraissent connues, utilisant ainsi une méthode analogue à celle des « réductions successives » de Swing [34].

A ce stade, nous connaissons C_{10} et C_{11}, puisque la constante de for-

mation de l'acide monomère est déterminée. Le système d'équations (1) se transforme en :

$$A = C - \left(C_{10} + C_{10}K_{11}h^{-1}\right) = \sum_n \sum_z n C_{10}^n F_{nz} h^{-z} \qquad (7)$$

$$B = C\,X - \left(C_{10}K_{11}h^{-1}\right) = \sum_n \sum_z z C_{10}^n F_{nz} h^{-z} \qquad (8)$$

avec $n > 1$ et $z \geqslant 0$.

A l'aide de ces équations « réduites », nous essayons de voir quelle est la meilleure hypothèse capable de rendre compte des résultats expérimentaux et déterminons la constante de formation des ions correspondants.

Étudions d'abord les solutions saturées en pentaborate avant d'envisager le cas général où les solutions ne sont pas saturées.

TABLEAU V

Valeur des expressions :

$$A = C - (C_{10} + C_{10}K_{11}h^{-1})$$
$$B = CX - C_{10}K_{11}h^{-1}$$
$$A_1 = C - \left(C_{10} + C_{10}K_{11}h^{-1} + 3\,C_{10}^3F_{31}h^{-1} + 5\,C_{10}^5F_{51}h^{-1}\right)$$
$$B_1 = CX - \left(C_{10}K_{11}h^{-1} + C_{10}^3F_{31}h^{-1} + C_{10}^5F_{51}h^{-1}\right)$$

pour des solutions saturées en pentaborates monopotassiques et filtrées avant partage $0{,}01 \leqslant x < 0{,}33$.

x	C mM	A mM	B mM	B/A	A_1 mM	B_1 mM	B_1/A_1
0,010	776	26	7	0,268	− 2	0	
0,010	770	29	7	0,241	− 5	0	
0,014	687	33	9_5	0,273	− 2	0	
0,015	641	47	9_4	0,260	5	− 1	
0,019	553	40	10_8	0,268	0	0	
0,023	492	54	14_5	0,268	5	1	
0,054	426	70	23	0,328	− 5	1	
0,091	380	101	31	0,300	3	1	
0,186	397	179	59	0,329	84	27	0,32
0,200	385	174	59	0,339	44	15	0,34
0,245	489	286	101	0,353	86	38	0,39
0,279	533	338	121	0,357	129	51	0,44
0,301	628	437	159	0,363	203	83	0,39
0,318	702	512	185	0,360	254	103	0,38
0,330	805	647	225	0,347	317	129	0,36

a) *Solutions saturées en pentaborate monopotassique 0,01 ⩽ x < 0,33.* — Nous avons vu dans le paragraphe 2.2 que, lorsque nous travaillons à concentration cationique constante et en présence de pentaborate monopotassique solide, la concentration de l'anion pentamère en solution est constante. Si cet ion était la seule espèce condensée présente dans les solutions saturées, A et B égaux respectivement à $5C_{51}$ et C_{51}, seraient constants et B/A égal à 0,2 quel que soit le « point » expérimental envisagé.

Il n'en est rien, les valeurs trouvées, réunies dans le tableau V, varient largement avec le taux de neutralisation.

Parmi les différentes hypothèses possibles, compatibles avec les valeurs B/A comprises entre 0,24 et 0,36 (valeurs du tableau V), nous avons vérifié que celle correspondant aux ions trimères et pentamères monobasiques donne les meilleurs résultats. Explicitons les termes contenus sous les signes comme dans les relations (7) et (8) :

$$A = C - (C_{10} + C_{10}K_{11}h^{-1}) = 3\,C_{10}^{3}F_{31}h^{-1} + 5\,C_{10}^{5}F_{51}h^{-1}$$

$$B = CX - C_{10}K_{11}h^{-1} \qquad = C_{10}^{3}F_{31}h^{-1} + C_{10}^{5}F_{51}h^{-1}.$$

Avec ce système de deux équations à deux inconnues, on obtient une valeur F_{31} et F_{51} à partir de chaque point expérimental. Lorsque $0{,}01 \leqslant x < 0{,}1$, on obtient pour chaque constante :

$$F_{31} = (1{,}72 \pm 0{,}10)10^{-7} \quad \text{et} \quad F_{51} = (2{,}10 \pm 0{,}15)10^{-7}.$$

Au contraire, les résultats sont disparates pour les taux de neutralisation supérieurs à 0,2.

Les solutions saturées en pentaborate monopotassique à des taux inférieurs à 0,1 contiennent uniquement les ions triborates et pentaborates monobasiques ; mais cette hypothèse relativement simple ne suffit pas pour rendre compte des données expérimentales relatives aux solutions saturées à des taux supérieurs à 0,2.

Les constantes F_{31} et F_{51} déterminées, devant être valables dans tout le domaine de neutralisation, calculons :

$$A_1 = C - (C_{10} + C_{10}K_{11}h^{-1} + 3\,C_{10}^{3}F_{31}h^{-1} + 5\,C_{10}^{5}F_{51}h^{-1})$$

$$B_1 = CX - (C_{10}F_{11}h^{-1} + C_{10}^{3}F_{31}h^{-1} + C_{10}^{5}F_{51}h^{-1})$$

Si les expressions A_1 et B_1 sont nulles simultanément, les trois constantes K_{11}, F_{31}, F_{51} suffisent pour rendre compte des résultats expérimentaux. Dans le cas contraire, d'autres espèces sont à déterminer.

Les valeurs A_1 et B_1 sont effectivement nulles pour des taux inférieurs à 0,1. Pour des taux supérieurs, les rapports B_1/A_1 voisins de 0,4 permettent d'envisager de nouvelles formes condensées.

Parmi les différentes hypothèses compatibles avec ce rapport, celle correspondant à l'ion pentamère dibasique donne les meilleurs résultats. Explicitons A_1 et B_1 :

$$A_1 = 5\,C_{10}^5 F_{52} h^{-2}$$
$$B_1 = 2\,C_{10}^5 F_{52} h^{-2}.$$

Ces relations donnent pour F_{52} des valeurs comprises entre 1 et 5.10^{-14}. Nous constatons que les écarts entre les différentes valeurs de F_{52} sont réduits en modifiant légèrement les constantes F_{31} et F_{51} préalablement déterminées. Avec $F_{31} = 1{,}2.10^{-7}$ et $F_{51} = 2{,}8.10^{-7}$, on obtient $F_{52} = (1{,}7 \pm 0{,}1)10^{-14}$.

Les nouvelles valeurs F_{31} et F_{51} rendent compte des résultats expérimentaux, aussi bien que les précédentes. En effet, on obtient bien $A_1 = B_1 = 0$, aux erreurs expérimentales près, comme nous le constatons dans le tableau V où ces expressions sont calculées avec les constantes corrigées.

Les solutions saturées en pentaborate monopotassique contiennent donc les ions condensés *triborates monobasiques* et *pentaborates mono- et dibasiques.*

b) *Cas général où les solutions ne sont pas saturées en pentaborate monopotassique.* — Nous faisons les calculs à partir des résultats expérimentaux des solutions $C_1 = 0{,}364$ M. C'est la concentration la plus forte ayant permis des mesures en solutions non saturées, pour tous les taux de neutralisation $0 \leqslant x < 1$.

TABLEAU VI

Valeurs des expressions

$$A_2 = C - (C_{10} + C_{10}K_{11}h^{-1} + 3\,C_{10}^3 F_{31} h^{-1} + 5\,C_{10}^5 F_{51} h^{-1} + 5\,C_{10}^5 F_{52} h^{-2})$$
$$B_2 = CX - (C_{10}K_{11}h^{-1} + C_{10}^3 F_{31} h^{-1} + C_{10}^5 F_{51} h^{-1} + 2\,C_{10}^5 F_{52} h^{-2})$$

pour des solutions $C_1 = 0{,}364$ M *avec* $pF_{31} = 6{,}90$ *et* $pF_{51} = 6{,}55$.

x	A_2 mM	B_2 mM	x	A_2 mM	B_2 mM	B_2/A_2
0,028	− 7	0	0,448	− 4	12	
0,054	2	3	0,548	− 4	39	
0,108	0	9	0,599	93	56	0,60
0,159	3	8	0,644	71	51	0,71
0,212	0	4	0,694	97	47	0,48
0,259	− 9	3	0,738	68	60	0,88
0,310	− 7	− 3	0,763	91	65	0,70
0,359	− 9	6	0,786	100	72	0,72
0,406	3	16	0,833	41	30	0,75

Avec les constantes déterminées, calculons les expressions :

$$A_2 = C - \left(C_{10} + C_{10}K_{11}h^{-1} + 3\,C_{10}^{3}F_{31}h^{-1} + 5\,C_{10}^{5}F_{51}h^{-1} + 5\,C_{10}^{5}F_{52}h^{-2}\right)$$

$$B_2 = CX - \left(C_{10}K_{11}h^{-1} + C_{10}F_{31}h^{-1} + C_{10}^{5}F_{51}h^{-1} + 2\,C_{10}^{5}F_{52}h^{-2}\right).$$

On obtient les résultats réunis dans le tableau VI.

Il apparaît que les valeurs A_2 et B_2 sont nulles, aux erreurs expérimentales près, pour les taux inférieurs à 0,4. Pour des taux plus élevés, les rapports B_2/A_2 sont voisins de 0,7.

Nous en déduisons que ces solutions, à des taux inférieurs à 0,4, contiennent les mêmes espèces condensées que les solutions saturées en pentaborate monopotassique. Les constantes déterminées dans ce cas particulier sont valables pour les solutions non saturées.

Parmi les différentes hypothèses compatibles avec $B_2/A_2 = 0,7$, lorsque le taux de neutralisation est supérieur à 0,4, celle de l'ion triborate dibasique donne les meilleurs résultats. Dans ce cas,

$$A_2 = 3\,C_{10}^{3}F_{32}h^{-2}$$

$$B_2 = 2\,C_{10}^{3}F_{32}h^{-2}$$

relations qui donnent, à partir de chaque point expérimental,

$$F_{32} = (5 \pm 2)10^{-17}.$$

Les solutions à des taux de neutralisation supérieurs à 0,4 contiennent, à côté des pentaborates mono- et dibasiques et des triborates monobasiques, les triborates dibasiques.

Un calcul en retour permet de vérifier que les constantes déterminées à partir de deux séries de mesures, conviennent dans tous les domaines de (C, *x*, *ph*). Nous le faisons en considérant les équilibres (*) :

$B(OH_3) + H_2O \rightleftarrows B(OH)_4^- + H^+$	$pK_{11} = 8,87 \pm 0,03$
$3\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_3O_3(OH)_4^- + H^+ + aq.$	$pF_{31} = 6,90 \pm 0,15$
$3\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_3O_3(OH)_5^{2-} + 2\,H^+ + aq.$	$pF_{32} = 16,30 \pm 0,15$
$5\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_5O_6(OH)_4^- + H^+ + aq.$	$pF_{51} = 6,55 \pm 0,15$
$5\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_5O_6(OH)_5^{2-} + 2\,H^+ + aq.$	$pF_{52} = 13,80 \pm 0,15$

On obtient ainsi, pour chaque *ph*, la valeur expérimentale de *x* à 0,01 près, comme nous le voyons sur la figure 2-A où les « courbes » représentent les résultats expérimentaux et les « points » les valeurs cal-

(*) Nous adoptons pour la représentation des ions en solution, les formules déterminées par spectrographie Raman [20], R. M. N. [36], ou qui sont en accord avec les résultats thermogravimétriques [23]-[15].

culées. De même, pour $ph = 8{,}70$, on trouve $x = 0{,}400$ quelle que soit la concentration.

Dans le cas particulier où les solutions sont saturées en pentaborate monopotassique, nous avons obtenu la droite $ph = -5 \log C_{10} + 4{,}2$, tracée sur la figure 13-1. Son ordonnée à l'origine représente, d'après la relation (6), l'expression $1/z\ (\log C_{51} + pF_{51})$ où z, charge de l'ion condensé, est égale à 1. Connaissant F_{51}, nous déduisons la concentration de l'ion pentamère $C_{51} = (4 \pm 1)10^{-3}$ M, valeur égale à celle que donne le calcul en retour.

Le fait de retrouver cette grandeur avec deux interprétations différentes permet de recouper les résultats obtenus.

La représentation de $n\ C_{nz}/C = f(x)$, rapport des différentes espèces à l'acide borique total en fonction du taux de neutralisation (fig. 14), fait apparaître, dans les solutions saturées, une prépondérance des ions

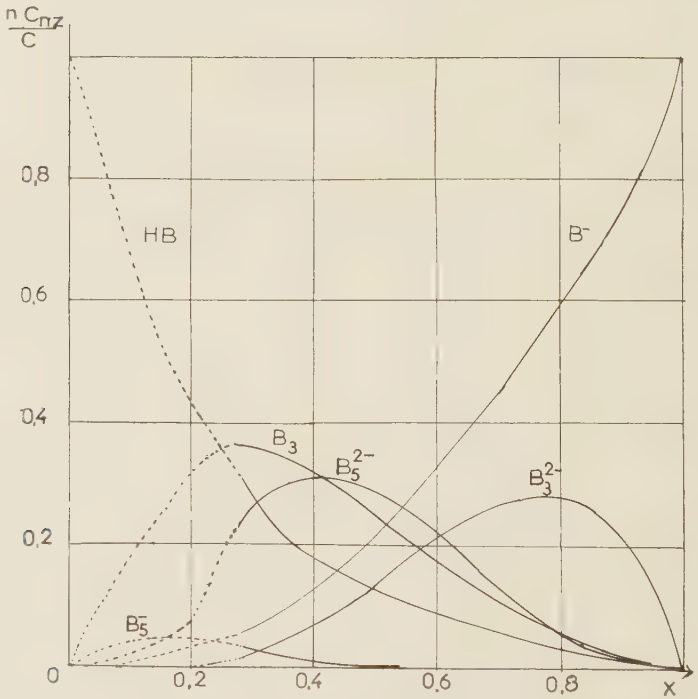

Fig. 14. — Système $B(OH)_3KB(OH)_4$ milieu aqueux KCl-(K^+) = 2 M — 25° C.

Courbes $nC_{nz}.C^{-1} = f(x)$:

— traits pleins $C_I = 0{,}530$ M,

— traits pointillés : solutions saturées en $KB_5O_6(OH)_4$, $C \leqslant 0{,}530$ M.

triborates monobasiques (courbes en traits discontinus). Les solutions non saturées, contiennent à côté des ions triborates, mono- et dibasiques, les ions pentaborates dibasiques.

2. Système $B(OH)_3$-$NaB(OH)_4$ milieu aqueux $NaClO_4$-$Na^+ = 3$ M

2.1. *A 25° C.*

Les coordonnées isohydriques conduisent à $pK_{11} = 8{,}77 \pm 0{,}05$.

Les solutions saturées en tétraborate disodique sont peu concentrées (de l'ordre de 0,150 M) dans le domaine de neutralisation où les espèces condensées sont, en général, plus abondantes.

Si l'ion tétraborate était la seule particule condensée dans les solutions de son sel disodique les expressions A et B des relations (7) et (8), calculées à partir des différents points expérimentaux, seraient constantes et respectivement égales à $A = 4\ C_{42}$, $B = 2\ C_{42}$, comme nous l'avons vu dans le système précédent. Elles varient, au contraire, largement avec le taux de neutralisation.

Parmi les différentes hypothèses compatibles avec les valeurs A et B obtenues, celle des triborates mono- et dibasiques rend le mieux compte des résultats.

La concentration de l'ion tétramère dibasique en solution paraît très faible. Elle est au maximum de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales et ne permet pas de calculer la constante F_{42}. L'ordonnée à l'origine de la droite $ph = -2 \log C_{10} + 6$ (fig. 13-2), tracée à partir des solutions saturées, donne seulement le produit : $F_{42}.C_{42}^{-1} = 10^{-12}$.

Un calcul en retour, avec les solutions 0,180 M, qui ne sont pas saturées en tétraborate monosodique, détermine x avec un écart à la valeur expérimentale inférieure à 0,01 pour tout le domaine de neutralisation, comme nous le voyons sur la figure 4 A, où les « courbes » représentent les résultats expérimentaux et les « points », les valeurs calculées.

Nous pensons avoir résolu le système en considérant les équilibres (*) :

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows B(OH)_4^- + H^+ \qquad pK_{11} = 8{,}77 \pm 0{,}05$$

$$3\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_3O_3(OH)_4^- + H^+ + aq. \qquad pF_{31} = 6{,}42 \pm 0{,}10$$

$$3\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_3O_3(OH)_5^{2-} + 2\,H^+ + aq. \qquad pF_{32} = 15{,}70 \pm 0{,}10$$

$$4\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_4O_5(OH)_4^{2-} + H^+ + aq. \qquad pF_{42} - pC_{42} = 12.$$

(*) Nous adoptons pour la représentation des ions en solution, les formules déterminées par analyse radiocristallographique [41]-[42] ou qui s'accordent avec les résultats thermogravimétriques [23]-[39].

2.2. *A 35° C.*

Avec les coordonnées isohydriques et en extrapolant la courbe de dilution au taux 0,5, nous obtenons $pK_{11} = 8{,}80 \pm 0{,}03$.

Comme dans le système potassique en milieu KCl, à 25° C, l'hypothèse pentaborates et triborates monobasiques est la meilleure pour rendre compte des résultats obtenus à de faibles taux de neutralisation, quelle que soit la concentration des solutions. Connaissant F_{31} et F_{51}, le pentaborate disodique intervient à des taux de neutralisation supérieurs à 0,30.

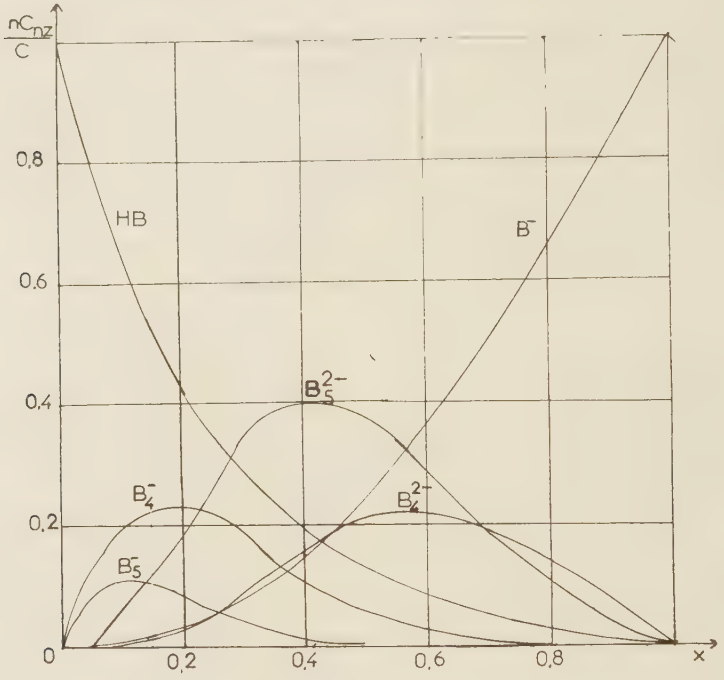

Fig. 15. — Système $B(OH)_3$-$NaB(OH)_4$
milieu aqueux $NaClO_4$-(Na^+) = 3 M — 35° C.

Courbes $nC_{nz}.C^{-1} = f(x)$ pour C = 0,530 M.

Il est accompagné du triborate disodique dans les solutions les plus alcalines.

Le calcul en retour donne, pour $ph_i = 8{,}63$ $x = 0{,}400 \pm 0{,}002$ quelle que soit la concentration. Nous retrouvons les valeurs expérimentales de x à 0,01 près comme le montrent les « points » de la figure 6 A où les « courbes » représentent les résultats expérimentaux.

Le système semble résolu en faisant intervenir les mêmes équilibres

que dans le milieu KCl à 25° C, avec les constantes : $pK_{11} = 8{,}80 \pm 0{,}03$; $pF_{31} = 6{,}70 \pm 0{,}10$; $pF_{32} = 15{,}80 \pm 0{,}10$; $pF_{51} = 6{,}10 \pm 0{,}10$; $pF_{52} = 13{,}47 \pm 0{,}10$.

La figure 15 représentant le rapport des différents ions à l'acide borique total, montre que les triborates sont les espèces condensées les plus abondantes dans une solution 0,530 M.

3. Système $B(OH)_3$-$KB(OH_4)$ milieu aqueux — 25° C

Bien que n'ayant pas maintenu la force ionique des solutions constantes, nous essayons d'appliquer la même méthode de calcul que dans les autres milieux.

Avec les coordonnées isohydriques et en extrapolant la courbe de dilution au taux 0,5, nous trouvons $pK_{11} = 8{,}92 \pm 0{,}03$.

A partir des relations (8) et (9), les solutions concentrées permettent de retenir deux hypothèses différentes : présence d'ions triborates mono- et dibasiques ou tétraborates et pentaborates mono- et dibasiques.

Les résultats relatifs aux solutions plus diluées de l'ordre de 0,300 M, sont uniquement compatibles avec cette dernière interprétation. Vérifions par le calcul en retour qu'elle rend compte des résultats obtenus dans tout le domaine (C, x, ph).

Les différentes constantes et le système d'équations (1) donnent, avec le ph expérimental, le point de concours isohydrique, quelle que soit la concentration envisagée et les valeurs expérimentales de x, comme le montrent les « points » de la figure 7 où les « courbes » représentent les résultats expérimentaux.

Nous pensons avoir résolu le système en considérant les équilibres (*) :

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows B(OH)_4^- + H^+ \qquad pK_{11} = 8{,}92 \pm 0{,}05$$

$$4\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_4O_5(OH)_3^- + H^+ + aq. \qquad pF_{41} = 6{,}70 \pm 0{,}05$$

$$4\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_4O_5(OH)_4^{2-} + 2\,H^+ + aq. \qquad pF_{42} = 15{,}25 \pm 0{,}10$$

$$5\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_5O_6(OH)_4^- + H^+ + aq. \qquad pF_{51} = 6{,}57 \pm 0{,}10$$

$$5\,B(OH)_3 \rightleftarrows B_5O_6(OH)_5^{2-} + 2\,H^+ + aq. \qquad pF_{52} = 14 \pm 0{,}10.$$

La figure 15 représentant le pourcentage de bore engagé dans les différentes espèces, pour une solution de 0,530 M, fait apparaître une nette prépondérance du pentaborate dibasique, sel « isohydrique » de Carpeni.

Cependant, il est étonnant que nous ne trouvions pas ici les mêmes

(*) Nous adoptons, pour la représentation des ions en solution, les formules déterminées par analyse radiocristallographique [41]-[42], ou qui sont en accord avec les résultats thermogravimétriques [23]-[39].

espèces que dans les solutions où la force ionique des solutions est maintenue constante. On peut penser que ces résultats différents sont dus aux variations des coefficients d'activité au cours de la neutralisation en milieu aqueux.

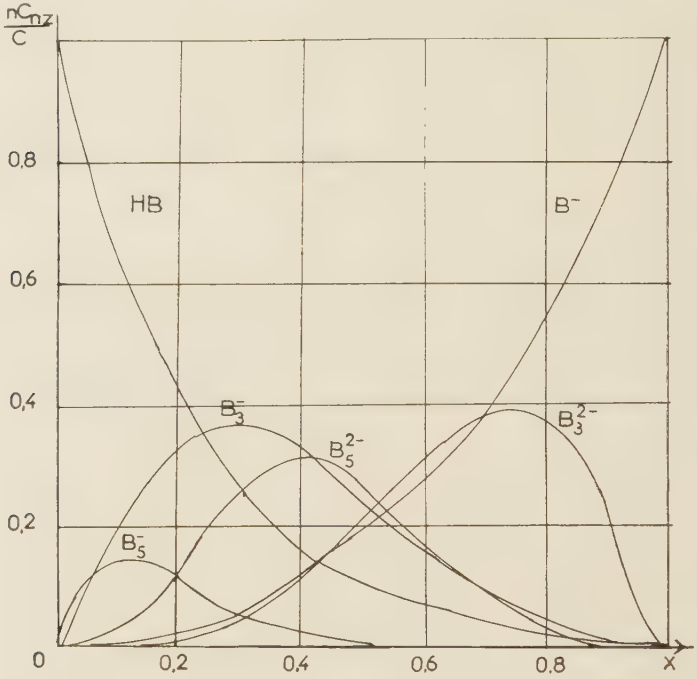

Fig. 16. — Système $B(OH)_3$-$KB(OH)_4$ milieu aqueux — 25° C.
Courbes $nC_{nz}.C^{-1} = f(ph)$ pour C = 0,530 M.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus réunis dans le tableau VII et la représentation graphique du pourcentage d'ions boriques engagés dans les différentes espèces condensées (fig. 14, 15, 16) font apparaître que les solutions aqueuses de borates sodiques ou potassiques en équilibre avec l'octanol-1 contiennent, à côté de l'acide borique et du monoborate, les ions condensés pentaborates mono et dibasiques et, en outre :

a) dans des solutions sans sel neutre, des tétraborates mono- et dibasiques,

b) dans les milieux où la force ionique est maintenue constante, des triborates mono- et dibasiques.

TABLEAU VII

Constantes déterminées dans les différents systèmes.

Système	$B(OH)_3KB(OH)_4$	$B(OH)_3KB(OH)_4$	$B(OH)_3NaB(OH)_4$	
Milieu.	$KCl(K^+) = 2$ M	aqueux	$NaClO_4(Na^+) = 3$ M	
T° C .	25°	25°	25°	35°
ph_1 .	8,70	8,75	8,60	8,63
pK_{11} .	8,87	8,92	8,77	8,80
pF_{31} .	6,90		6,42	6,70
pF_{32} .	16,30		15,70	15,80
pF_{41} .		6,70		
pF_{42} .		15,25		
pF_{51} .	6,55	6,57		6,10
pF_{52} .	13,80	14		13,47

Le sel isohydrique se retrouve dans tous les systèmes, sauf dans le milieu perchlorate de sodium à 25° C, où les solutions sont certainement trop diluées. Il est nettement prépondérant dans le système potassique sans sel neutre à 25° C, joue un rôle analogue aux triborates dans le milieu KCl-$(K^+) = 2$ M à 25° C et est moins abondant que celui-ci dans le milieu $NaClO_4$-$(Na^+) = 3$ M à 35° C.

D'autre part, il semble que les équilibres de formation des polyanions en solution :

a) ne soient pas modifiés par la nature du cation alcalin et la température, alors que ces deux facteurs ont une influence prépondérante sur la solubilité des différents sels [2]-[7]-[17]-[21]-[31]-[39] ;

b) soient différents suivant que la force ionique est ou non maintenue constante par un sel neutre à concentration élevée.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ANDERSON, EYRING, WHITTAKER, *J. Phys. Chem.*, t. 68, 1964, p. 1129.
[2] ANDRES, *Thèse*, Strasbourg, 1931.
[3] ANTIKAINEN, *Skomen Kemisti*, B. 30, 1957, p. 22 et 74.
[4] BARRÈS et CARPENI, *J. Chim. Phys.*, t. 61, 1964, p. 615.
[5] BARRÈS et CARPENI, *J. Chim. Phys.*, t. 63, 1966, p. 927.
[6] BATES, *Determination of* pH, Wiley éd., 1963, p. 278 et 404.
[7] BOUAZIZ, *Thèse*, Paris, 1960.
[8] BYE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, p. 1075.
[9] CARBONNEL, *Thèse*, Paris, 1961.
[10] CARPENI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, p. 505.
[11] CARPENI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 1327.
[12] CARPENI, *Annales Faculté de Marseille*, 1960, p. 3.

[13] Carpeni et Souchay, *J. Chim. Phys.*, t. 42, 1945, p. 149.
[14] Carpeni, Haladjian et Poize, *J. Chim. Phys.*, t. 61, 1964, p. 733.
[15] Carpeni, Haladjian et Pilard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1634.
[16] Doucet et Rolin, *C. R. Acad. Sc.*, t. 226, 1948, p. 1967.
[17] Dukelski, *Z. inorg. Cgim.*, t. 50, 1906, p. 38.
[18] Dyrssen et Sillen, *Acta Chem. Scand.*, t. 7, 1953, p. 663.
[19] Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, p. 6151.
[20] Edwards, Morrisson, Ross et Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 77, 1955, p. 266.
[21] Fornaseri, *Periodical mineral*, Rome, t. 18, 1948, p. 103.
[22] Haladjian, *Thèse*, Marseille, 1960.
[23] Haladjian et Carpeni, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1629.
[24] Ingri (N.), *Acta Chem. Scand.*, t. 16, 1962, p. 439.
[25] Ingri (N.). *Acta Chem. Scand.*, t. 17, 1963, p. 573 et 581.
[26] Ingri, Lagertrom, Frydman et Sillen, *Acta Chem. Scand.*, t. 11, 1957, p. 1034.
[27] Irving et Rossotti, *J. Chem. Soc.*, t. 2, 1955, p. 1927.
[28] Irving, Rossotti et Williams, *J. Chem. Soc.*, t. 2, 1955, p. 1906.
[29] Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, t. 54, 1957, p. 567.
[30] Lourijsen et Tesseydre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 22, 1955, p. 1111.
[31] Rollet et Andres, *Bull. Soc. Chim.*, t. 49, 1931, p. 847.
[32] Rydberg, *Arkiv for kem*, t. 8, 1955, p. 101.
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, t. 75, 1956, p. 737.
[33] Sabbah, *Thèse*, Marseille, 1965.
[34] Schwing (J. P.), *J. Chim. Phys.*, t. 61, 1964, p. 508.
[35] Setten Jr., *Anal. Chem.*, t. 23, 1951, p. 1177.
[36] Smith et Richards, *Trans. Faraday Soc.*, t. 42, 1958, p. 307.
[37] Souchay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 932.
[38] Tatsuya et Sekine, *Acta Chem. Scand.*, t. 19, 1965, p. 1926.
[39] Toledano, *Revue Chim. Minérale*, t. 1, 1964, p. 353.
[40] Weisberger, *Organic Solvents*, vol. VII, p. 109.
[41] Zachariasen et coll., *Acta Cristallog.*, t. 5, 1952, p. 68.
[42] Zachariasen et coll., *Acta Cristallog.*, t. 16, 1963, p. 975.

(Manuscrit reçu le 20 mars 1967).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1500. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 5579. 1-1968.